

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 36 19385 A1**

⑤ Int. Cl. 4:
C25D 3/56

⑳ Aktenzeichen: P 36 19 385.2
㉑ Anmeldetag: 9. 6. 86
㉒ Offenlegungstag: 10. 12. 87

≡ US 4,746,411

Seitförmig

DE 36 19385 A1

㉓ Anmelder:

Elektro-Brite GmbH & Co KG, 6097 Trebur, DE

㉔ Vertreter:

Berendt, T., Dipl.-Chem. Dr.; Leyh, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Hering, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000
München

㉕ Erfinder:

Klos, Klaus-Peter, Dipl.-Chem. Dr.; Lindemann,
Karl-Heinz, Dipl.-Ing.; Donsbach, Hermann, 6097
Trebur, DE

⑤4 **Saures sulfathaltiges Bad für die galvanische Abscheidung von Zn-Fe-Legierungen**

Ein saures sulfathaltiges Bad für die galvanische Abscheidung von Zink-Eisen-Legierungen auf Eisen mit je 0,5 bis 2 Mol/Liter Zinksulfat und Eisen-II-Sulfat, 0,1 bis 0,5 Mol/Liter Leitsalz, 0,01 bis 0,2 Mol/Liter Citronensäure und 0,1 bis 0,5 Mol/Liter Natriumacetat bei einem pH-Wert 1 bis 3,5 enthält erfindungsgemäß als weitere Zusätze 0,02 bis 1,0 g/Liter Saccharin und/oder 0,01 bis 1,0 g/Liter eines Naphthalinmono-, -di- oder -trisulfonats bzw. eines Kondensationsprodukts davon mit Formaldehyd und/oder 0,2 bis 4,0 g/Liter eines organischen Komplexbildners für Eisen sowie 0,02 bis 2,0 g/Liter eines Alkaliumsulfonats, 0,01 bis 1,0 g/Liter eines Alkalibenzoats, 0,05 bis 2,0 g/Liter eines Kollagen-Hydrolysats mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 2000 und/oder 0,01 bis 2 g/Liter eines Reduktionsmittels für Fe 3⁺ (Alkalibisulfit, Alkalidithionit und/oder Hydroxylammoniumchlorid).

DE 36 19385 A1

Patentansprüche

1. Saures sulfathaltiges Bad für die galvanische Abscheidung von Zink-Eisen-Legierungen auf Eisen, enthaltend je 0,5 bis 2 Mol/Liter Zinksulfat und Eisen-(II)-Sulfat, 0,1 bis 0,5 Mol/Liter Leitsalz, 0,01 bis 0,2 Mol/Liter Citronensäure und 0,1 bis 0,5 Mol/Liter Natriumacetat bei einem pH-Wert 1 bis 3,5, sowie weitere Zusätze, dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Zusätze 0,02 bis 1,0 g/Liter Saccharin und/oder 0,01 bis 1,0 g/Liter eines Naphthalinmono-, -di- oder -trisulfonats bzw. eines Kondensationsprodukts davon mit Formaldehyd und/oder 0,2 bis 4,0 g/Liter eines organischen Komplexbildners für Eisen und daneben einen oder mehrere der folgenden Bestandteile enthält:

0,02 bis 2,0 g/Liter eines Alkalicumolsulfonats, 0,01 bis 1,0 g/Liter eines Alkalibenzoats, 0,05 bis 2,0 g/Liter eines Kollagen-Hydrolysats mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 2000 und 0,01 bis 2 g/Liter eines Reduktionsmittels für Fe^{3+} ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalibisulfid, Alkalidithionit und Hydroxylammoniumchlorid.

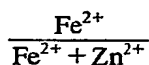
2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Leitsalz die Sulfate von Natrium, Kalium und/oder Ammonium enthält.

3. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komplexbildner für Eisen Ethylendiamintetraessigsäure oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze enthält.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein saures sulfathaltiges Bad für die galvanische Abscheidung von Zink-Eisen-Legierungen auf Eisen.

Es ist bekannt, aus sauren, sulfathaltigen Lösungen, die neben einer Gesamtmenge von 500 g/l Eisen-(II)- und Zinksulfat noch 30 g/l Natriumsulfat, 20 g/l Natriumacetat und 5 g/l Citronensäure enthalten, auf Eisen, z. B. Karosserieblechen für Automobile, bei einem pH-Wert 3 und 40°C mit einer Stromdichte von 25 bis 150 A/dm² Zink-Eisen-Legierungen galvanisch abzuscheiden, die je nach dem Mengenverhältnis



von 20 bis 80% Eisen enthalten (AES Fourth continuous Strip plating symposium der American Electroplater's Society, Inc. 1.-3.5.1984 Chicago, T. Adaniya et al. "Iron-Zinc Alloy Electroplating on Strip").

Dieses Bad hat jedoch den Nachteil, daß der Eisengehalt der Legierung stark von der Stromdichte abhängig ist. So schwankt der Eisengehalt im Legierungsniederschlag von ca. 8 Gew.-% bei 30 A/dm² bis 45 Gew.-% bei 80 A/dm² und erreicht bei 120 A/dm einen Wert von 62 Gew.-%.

Weiterhin haben die abgeschiedenen Legierungen praktisch keinen Glanz. Sie werden daher als Grundkorrosionsschutz verwendet, auf welchem dann Lacke elektrostatisch oder in anderer Weise aufgebracht werden.

Schließlich sind die nach dem bekannten Verfahren erzeugten Abscheidungen von schlechter Duktilität und die Haftfestigkeit läßt zu wünschen übrig.

Diese Nachteile werden durch das erfindungsgemäße Bad vermieden, und es werden sogar zusätzliche Ver-

besserungen erzielt, wie die Verringerung der Abscheidspannung und eine Verbesserung der Stromausbeute.

Das erfindungsgemäße saure sulfathaltige Bad für die galvanische Abscheidung von Zink-Eisen-Legierungen auf Eisen, enthaltend je 0,5 bis 2 Mol/Liter Zinksulfat und Eisen-(II)-Sulfat, 0,1 bis 0,5 Mol/Liter Leitsalz, 0,01 bis 0,2 Mol/Liter Citronensäure und 0,1 bis 0,5 Mol/Liter Natriumacetat bei einem pH-Wert 1 bis 3,5 sowie weiteren Zusätzen, ist dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Zusätze 0,02 bis 1,0 g/Liter Saccharin und/oder 0,01 bis 1,0 g/Liter eines Naphthalinmono-, -di- oder -trisulfonats bzw. eines Kondensationsprodukts davon mit Formaldehyd und/oder 0,2 bis 4,0 g/Liter eines organischen Komplexbildners für Eisen und daneben einen oder mehrere der folgenden Bestandteile enthält:

0,02 bis 2,0 g/Liter eines Alkalicumolsulfonats, 0,01 bis 1,0 g/Liter eines Alkalibenzoats, 0,05 bis 2,0 g/Liter eines Kollagen-Hydrolysats mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 2000 und 0,01 bis 2 g/Liter eines Reduktionsmittels für Fe^{3+} , ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalibisulfid, Alkalidithionit und Hydroxylammoniumchlorid.

Bevorzugte Leitsalze sind die Sulfate von Natrium-, Kalium und/oder Ammonium. Als Komplexbildner für Eisen bevorzugt ist Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) bzw. deren Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumsalze.

Der pH-Wert des Bades wird vorzugsweise mittels Schwefelsäure oder mittels Lauge (Natrium-, Kalium oder Ammoniumhydroxid) auf den Wert 2,5 eingestellt.

Während der Glanz, der mittels des erfindungsgemäßen Bades erzeugten Niederschläge aus Zink-Eisen-Legierungen im wesentlichen von Saccharin aber auch vom Komplexbildner sowie von Naphthalinsulfonat bzw. dessen Kondensat mit Formaldehyd bestimmt wird, wird außerdem von Saccharin der Eisengehalt der Legierung so gesteuert, daß er von der Stromdichte weitgehend unabhängig und damit leichter reproduzierbar wird. Das Alkalicumolsulfonat steigert den Eisengehalt im Niederschlag und erhöht die Duktilität und die Haftungsfestigkeit des Niederschlags. Ebenfalls zur Verbesserung der Haftung dient der Komplexbildner, insbesondere EDTA. Das Kollagen-Hydrolysat wirkt als Glanzbildner und dient daneben ebenfalls zur Steuerung des Eisengehalts in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Durch das Reduktionsmittel, das nach Bedarf eingesetzt wird, wird die Stromausbeute erhöht, da dies durch eine wachsende Zahl von Fe^{3+} -Ionen verringert wird und die Zahl der Fe^{3+} -Ionen durch die Reduktion zu Fe^{2+} -Ionen im Bad abnimmt.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert.

In den Beispielen wurde folgendes Grundbad verwendet:

| | |
|--|----------------------|
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | 175 g/l (1,08 Mol/l) |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | 317 g/l (1,14 Mol/l) |
| Na_2SO_4 | 30 g/l (0,21 Mol/l) |
| Citronensäure $\cdot \text{H}_2\text{O}$ | 5 g/l (0,026 Mol/l) |
| Natriumacetat | 20 g/l (0,24 Mol/l) |

Diese Bestandteile wurden auf ca. 900 cm³ mit destilliertem Wasser aufgefüllt und danach die Bestandteile zugegeben, die in den folgenden Beispielen aufgeführt sind. Es wurde das Bad jeweils mit Schwefelsäure auf den pH-Wert 2,5 gebracht und zum Schluß mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

Es wurde dann Bandstahl von 2 cm Breite und 2 mm Stärke mit variabler Stromdichte von 20 bis 100 A/dm² galvanisch mit einem Zink-Eisen-Überzug versehen, wobei das Band als Kathode kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min gezogen wurde. Die Badtemperatur betrug 50°C.

Beispiel 1

| | |
|---|----|
| Grundbad | 10 |
| Zusätze: | |
| 0,4 g/l Natriumbenzoat | |
| 0,4 g/l Saccharin | |
| 0,4 g/l Natriumcumolsulfonat | |
| 2,0 g/l EDTA | |
| Ergebnis: | 15 |
| Glänzender, hochfester, gut haftender Niederschlag weitgehend von der Stromdichte im Bereich von 30 bis 100 A/dm ² unabhängiger Eisengehalt von ca. 40 ± 5 Gew.-%. | |

Beispiel 2

| | |
|--|----|
| Grundbad | |
| Zusätze: | |
| 0,4 g/l Saccharin | |
| 0,4 g/l Natriumcumolsulfonat | 25 |
| 1,0 g/l EDTA | |
| 0,1 g/l Natriumbisulfit | |
| Ergebnis: | 30 |
| Glänzender, fester, duktiler, gut haftender Überzug von Zn-Fe mit ca. 35% Fe-Gehalt. | |

Beispiel 3

| | |
|--|----|
| Grundbad | |
| Zusätze: | |
| 0,4 g/l Collagen-Hydrolysat, mittleres Molekulargewicht 500–2000 | 35 |
| 1,5 g/l EDTA | |
| 0,05 g/l Natriumdithionit | |
| Ergebnis: | 40 |
| Glänzender, sehr haftfester duktiler Überzug von Zn-Fe. | |

Beispiel 4

| | |
|---|----|
| Grundbad | 45 |
| Zusätze: | |
| 0,2 g/l Napthalindisulfonsäure-Kondensat mit HCHO | |
| 0,2 g/l Natriumbenzoat | |
| 0,2 g/l Saccharin | |
| 0,2 g/l Natriumcumolsulfonat | 50 |
| 1,0 g/l EDTA | |
| Ergebnis: | 55 |
| Glänzender, duktiler, hochwischfester Niederschlag schon bei 30 A/dm ² Fe-Gehalt des Überzugs 40 ± 5 Gew.-% im Bereich 25 bis 55 A/dm ² . | |

60

65

- Leerseite -